

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

FILLER METAL

2. Scope of Claim

A filler metal containing 0.01 % by weight to 8 % by weight of at least one metal selected from the group belonging to group 7A, 8 and 1B elements of the periodic table represented by symbols of the elements of Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag and Au with remaining portion including chromium substantially.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of the Invention]

The invention relates to filler metals used for repairing, welding and the like of base metals parent materials (named as chromium-base parent materials hereinafter) comprising chromium-base metallic materials such as chromium materials or high-chromium alloys frequently used as corrosion resistant materials.

[Related Art]

A filler metal with an approximately same quality as parent materials to be welded are usually used for welding or the like of chromium base parent materials used for corrosion resistant materials.

Repair by welding or the like is usually carried out in an ordinary atmosphere, or in the air.

Metallic chromium is quite labile to oxygen and nitrogen, and oxidation and nitrization of chromium are inevitable particularly in the air at a high temperature such as under a molten condition or the like.

Accordingly, when the chromium-base parent material is subjected to welding treatment, oxygen and nitrogen in the air are simultaneously dissolved in the welded portion at high temperatures, and presence of these solid solutions causes remarkable

deterioration of mechanical properties of the welded portion. The welded portion is deformed by an abrupt temperature difference at the welded portion during the welding treatment, and the mechanical property is also deteriorated by this deformation.

Since the chromium-base metallic parent material is used for materials of various constructions and the like due to its excellent corrosion resistance, the material is often subjected to high temperature treatments such as welding. Accordingly, deterioration of the mechanical property as described above may cause fatal defects.

[Means for Solving the Problem]

The invention solves the problems as described above, and provides a chromium-base filler metal capable of offering repair portions and welded portions having a comparative mechanical property as that of the parent material.

Accordingly, the invention relates to a filler metal containing 0.01 % by weight (simply denoted by % hereinafter) to 8 % of at least one metal selected from the group belonging to group 7A, 8 and 1B elements of the periodic table represented by symbols of the elements of Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag and Au with remaining portion including chromium substantially

The filler metal of the invention comprises chromium as a principal constituting component, and is characterized that some groups of metallic elements, or at least one element selected from the groups of the elements as described above are added to the filler metal.

The amount of the metallic element used in the invention is 0.01 % to 8 % of the total amount of the filler metal. However, a proportion of 0.05 to 5 % is particularly preferable, although it depends on the kind of the metallic elements added.

When the content of the metallic elements added is smaller than the range above, said sufficient effect of adding the metals cannot be expected. On the contrary, when the content of the metallic elements added is large, the strain imparted to the parent material by the metallic elements added increases when the material is welded using these elements,

and the composition of the welded portion remarkably changes to embrittle the welded portion brittle. Therefore, both cases are not preferable.

When the elements as described above are mingled into the treated portion during a high temperature treatment such as welding of the chromium-base parent material, the mechanical property is improved by softening of the treated portion. Although the mechanism thereof is unknown, it may be conjectured that the phenomenon above may arise by a change of orientation of d-electrons in chromium by adding these elements to the treated portion.

The inventors of the invention have found that inherent properties of the treated portion are never affected even by applying a high temperature treatment to the chromium-base parent material using a filler metal containing the elements as described above.

Any method may be used for preparing the filler metal of the invention so long as impurity elements are prevented from invading into the filler metal, and the methods available include a melt molding method and sinter molding method.

However, since components may be segregated in a crucible used for melting depending on the cooling condition of the treatment object in the melt molding method, the filler metal is preferably manufactured by the sinter molding method. When the filler metal is prepared by the sinter molding method, elements added to the filler metal are required to sufficiently diffuse into chromium. For this purpose, it is desirable that a parent alloy of chromium as the starting material and additive elements is manufactured first by arc melting, and then a powder of this parent alloy and a powder of remaining chromium are mixed and molded.

In an example of the sinter molding method of the invention, an ingot of the parent alloy is manufactured first by arc melting using the powder of chromium containing the additive elements, then the ingot is pulverized into a fine powder with a particle diameter of 1 to 0.01 mm to obtain an alloy powder. The chromium powder used

as the starting material has a high purity (for example with a purity of % or more), and fine particles with a particle diameter of 0.01 mm or less, which are relatively active particles of the particles obtained, are desirably removed in order to prevent impurities accompanied by these fine particles from mingling into the filler metal during the preparation process.

Subsequently, the alloy powder is mixed with the remaining powder of metallic chromium with a particle diameter of 1 to 0.1 mm. The amount of the additive elements in the filler metal may be controlled by controlling the mixing ratio between the alloy powder and chromium powder.

The mixed powder obtained is hermetically sealed in a capsule in vacuum, and is treated at a high temperature under a high pressure to obtain a sintered body. While the kind of the capsule used herein is not particularly restricted, it may be made of iron, tantalum, titanium or stainless steel.

While a pressure of 200 Kg/cm² may be used for the high temperature/high pressure treatment, the pressure is desirably 500 Kg/cm² or more. While the temperature may be 500°C or more and below the melting point, the temperature is desirably 1000°C or more and below the melting point for accelerating sinter.

The holding time is not particularly limited, but preferably is 80 minutes or longer.

The filler metal of the invention is obtained by processing the sintered body thus obtained into a desired shape. When the filler metal is particularly required to have a complex shape, it is desirably machined with a wire-cut or the like.

The filler metal of the invention may be applied for various welding means including, for example, arc welding, electron beam welding and resistance welding.

[Effect of the invention]

The chromium-base metallic parent material is not hardened during a treatment process, the mechanical property of the processed portion is not decreased, and

no cracks are generated at the processed portion to enable the processed material to maintain the same quality as the parent material, even by subjecting the chromium-base metallic material to high temperature treatments such as repair and welding.

[Examples]

While the invention is more specifically described with reference to examples, the invention is by no means restricted to these examples.

Examples 1 to 12, Comparative Examples 1 to 7

Method of Manufacturing Filler Metal

Added with thorough stirring were 84 g of a powder of high purity metallic chromium with a particle diameter of about 0.05 mm and 5 g of a Co powder with a purity of 99.99 % and a particle diameter of about 0.05 mm as shown in Table 1, and the mixture was melted by arc melting to obtain a button-shaped blocks. The block was pulverized with a stump mill having teeth made of stainless steel to obtain an alloy powder with a particle diameter of 0.05 mm.

This alloy power was thoroughly mixed with 1980 g of a powder of metallic chromium to obtain a mixed powder. This mixed powder was hermetically sealed in a stainless steel vessel in vacuum, and was treated at a high temperature of 1250°C under a high pressure of 1850 Kg/cm² for 50 minutes to obtain a sintered body.

The sintered body was cut into a piece with a size of 2 mm × 2 mm × 200 mm to obtain a rod-shaped filler metal containing 0.5 % of Co.

The filler metals with compositions as shown in Table 3 were obtained using Re and Ru powders with purities of 99.99 %, respectively, and an Ag powder with a purity of 99.999 % in addition to Co.

Welding test

The filler metals obtained by the methods described above were used for tungsten inert gas (TIG) welding test (Fig. 1). The parent material for welding had the composition as shown in Table 2.

A tungsten electrode 3 containing 2 % of tritium oxide and having a diameter of 3 mm was disposed above the welding portion between two parent materials 1 for welding, wherein each end has an open-tip welding portion 2. The electrode was made to come close to the chamfered welding portion, and an arc was generated between the parent material 1 and electrode 3 by allowing 170 A of a welding current to flow from a positive pole of a direct current power source. The effect of the air was eliminated by blowing an inert gas such as argon to the welding portion through a gas nozzle 4 surrounding the electrode. The filler metal 5 was welded to the welding portion along the chamfered welding portion by melting the filler metal with the arc.

The mechanical property of the welded portion obtained by welding as described above was evaluated by a tensile test.

A filler metal comprising metallic chromium only having the composition shown in Table 2, and filler metals comprising respective elements in respective amounts shown in Table 3 were prepared as comparative examples by the same method as described above. The welded materials using the filler metals were subjected to the welding test and performance test. The results are also listed in Table 3.

The results in Table 3 show that the tensile strength and elongation rate of the welded material are quite low as compared with the welded material of the invention, when the filler metal having the same quality as the welded parent material is used (Comparative Example 1). The effect of the metals added is small when the content of the metal added is less than 0.01 %, while the plastic deformation ability at the welded portion decreases due to a remarkable effect of the metals added, when the content of the added metal is higher than 8 %.

The tensile strength and elongation rate were measured according to the JIS prescription.

TABLE 1

Element	Fe	Ni	Pb	Cu	P	S	Si	Al	C	O	N	W
Content (ppm)	160	4	1	2	2	9	30	5	5	110	4	3

TABLE 2

Element	Fe	Ni	Pb	Cu	P	S	Si	Al	C	O	N	W
Content (ppm)	70	10	1	1	20	10	6	20	60	40	30	5

TABLE 3

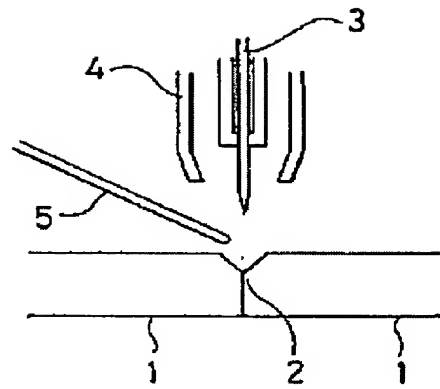
	Co (%)	Re (%)	Ag (%)	Ru (%)	Cr (%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
Example 1	0.3	0	0	0	BAL	350	16
Example 2	1	0	0	0	BAL	370	18
Example 3	0	0.5	0	0	BAL	300	10
Example 4	0	2	0	0	BAL	330	12
Example 5	0	0	2	0	BAL	300	10
Example 6	0	0	3	0	BAL	310	10
Example 7	0	0	0	3	BAL	370	18
Example 8	0	0	0	6	BAL	360	17
Example 9	0.1	0	0	1	BAL	360	18
Example 10	0	0.3	0	1	BAL	350	16
Example 11	0.3	0	2	0	BAL	350	14
Example 12	0	0.3	3	0	BAL	330	12
Comparative Example 1	0	0	0	0	99.98	280	6
Comparative Example 2	0.003	0	0	0	BAL	280	6
Comparative Example 3	0	10	0	0	BAL	275	6
Comparative Example 4	0	0	0.003	0	BAL	280	6
Comparative Example 5	0	0	0	10	BAL	260	5
Comparative Example 6	5	0	0	5	BAL	275	6
Comparative Example 7	0	5	5	0	BAL	270	7

BAL: Balance

4. Brief Description of Drawing

Fig. 1 schematically illustrates TCI welding. In the drawing, the reference numeral 1 denotes a welding parent material, the reference numeral 2 denotes a chamfered welding part, the reference numeral 3 denotes a tungsten electrode, the reference numeral 4 denotes a gas nozzle, and the reference numeral 5 denotes a filler metal.

Fig.1



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-138092

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月30日

B 23 K 35/30

3 2 0

Z-7362-4E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 溶加材

⑯ 特 願 昭62-295157

⑰ 出 願 昭62(1987)11月25日

⑱ 発 明 者	國 谷 勉	神奈川県横浜市泉区中田町3374番地
⑱ 発 明 者	樋 高 宏 昭	神奈川県横浜市緑区桜台35-21
⑱ 発 明 者	花 輪 浩 一	神奈川県横浜市緑区桜台35-21
⑱ 発 明 者	及 川 智 之	神奈川県伊勢原市八幡台2-15-1 県235
⑱ 出 願 人	東 ソ ー 株 式 会 社	山口県新南陽市大字富田4560番地

明細書

1. 発明の名称

溶加材

2. 特許請求の範囲

周期律表の7A、8、1B族に属する元素で元素記号でMn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Auで表される群から選ばれる1種以上の金属を0.01重量%ないし8重量%含有し、残部が実質的にクロムからなる溶加材。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は、例えば、耐蝕材料として多用されているクロム材又は高クロム合金等のクロム系金属材料を母材(以下クロム系母材と称する)の補修、溶接等に用いる溶加材に関する。

[従来技術]

一般に耐蝕材料として用いられているクロム系母材の溶接等においては、対象となる母材と概ね同質の溶加材が使用されている。

一般に溶接等を伴う補修などは、通常の雰囲気

気即ち、大気中でこれが行なわれることが多い。

金属クロムは酸素や窒素に対して非常に活性で、特に大気中で溶融状態等の高温下ではクロムの酸化や窒化が避けられない。

従って、大気中でクロム系母材の溶接処理を施す場合、大気中の酸素や窒素が高温の溶接部に同時に固溶し、この固溶物の存在が溶接部の機械的性質を著しく劣化させるという欠点がある。

又、溶接処理の際の処理部の急激な温度差により、局部に歪みが生じ同じく機械的性質を著しく劣化させる問題がある。

前述の通り、クロム系金属母材は、その優れた耐蝕性から各種の構造物等の材料として多用されており、従って、溶接等の高温処理を伴う機会も多く、上述のような機械的性質の劣化は、致命的な欠陥となる場合がある。

[問題を解決するための手段]

本発明はかかる問題点を解消し、母材と同等の機械的特性を有する補修部、溶接部を得ることのできるクロム系の溶加材を提供するものである。

特開平 1-138092(2)

即ち、本発明は、周期律表の7A、8、1B族に属する元素で元素記号でMn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Auで表される群から選ばれる1種以上の金属を0.01%(重量%)以下同じ)ないし8%含有し残部が実質的にクロムからなる溶加材に関するものである。

本発明における溶加材はクロムが主構成成分で、これに或る種の金属元素群、即ち前記の群からなる元素の一種以上の元素を添加して構成したことが特徴である。

ここで用いる金属元素の量は、溶加材全体の0.01%ないし8%である。しかし、添加金属元素の種類により若干の違いはあるが、特に0.05~5%が好ましい。

添加金属元素の含有量が上記範囲より少ないと、前記した金属添加による十分な効果が期待できず、又、同じく多いとこれを用いて溶接等を行なう際、添加金属元素の母材に与える歪が大きくなり、溶接部等の組成が著しく変化し、同部が脆化することがあるので好ましくない。

- 3 -

には、アーク溶解等により原料金属クロムと添加元素の母合金を先ず作製し、次いでこの母合金粉末と残余の金属クロム粉末を混合し成形することが望ましい。

本発明の焼結成形法の一例としては、先ず、添加元素を加えた金属クロム粉末を用い、アーク溶解によりこれ等の母合金のインゴットを作製し、これを粒径1~0.01mm程度に粉碎し合金粉末を得る。ここで原料の金属クロム粉末は高純度の物(例えば純度%以上の物)を用い、又得られる合金粉末の内、比較的活性の高い、粒度径0.01mm以下の微粉末は除去することにより、溶加材作製時のこれらに付随する不純物の混入を防ぐことが望ましい。

次いで、この合金粉末を粒径1~0.01mm程度の残余の金属クロム粉末と混合する。この際の両者の混合割合を調整することにより、溶加材の中の添加元素の量を調節する。

得られた混合粉末をカプセルに真空封止し、高温高圧処理することにより焼結体を得る。ここで用

クロム母材の溶接などの高温処理中に、前記した元素が処理部に混入されると、同部の軟化現象が現れ処理部の機械的性質が向上することについてのメカニズムについては不明であるが、このような元素の処理部への添加により、クロムの持つd-電子の配向が変化する為前記した現象が起るものと考えられる。

本発明者等は、前記した元素を溶加材中に添加したものをを用いてクロム系母材の高温処理を行なっても、処理部は、本来の性質に何等の影響を受けないことを見出した。

本発明の溶加材の作成方法は不純物元素の混入が防止できる方法であればいかなる方法でもよく、溶融成形法、焼結成形法ともに可能である。

しかしながら溶融成型法は、対象物の冷却時の条件により溶融に用いたルツボ内で成分の偏析が生ずるおそれがあるので、焼結成形法で作製することが望ましい。又、焼結成形法により溶加材を作製する場合には、これに添加する元素がクロム中に十分に分散することが必要である。そのため

- 4 -

いるカプセルの種類は特に限定しないが、鉄、タングステン、チタン、ステンレススチール製のものが用いられる。

前記高温高圧処理は、圧力は200Kg/cm²以上で行えば良いが、特に500Kg/cm²以上で行うことが望ましく、又、温度は500℃以上融点未満で行えば良いが、焼結を促進させるためには1000℃以上融点未満で行うことが望ましい。

この際の保持時間は特に限定しないが30分以上行うことが望ましい。

このようにして得た焼結体を求められる形状に加工することにより、本発明の溶加材を得る。

溶加材の特に複雑な形状が要求される場合にはワイヤカット等で加工することが望ましい。

本発明の溶加材はあらゆる溶接手段に適用可能で、例えば各種アーク溶接、電子ビーム溶接、抵抗溶接等に適用できる

[発明の効果]

本発明を用いてクロム系金属母材の補修、溶接等の高温処理を行なっても、処理中の材料の硬化が

- 5 -

- 528 -

- 6 -

特開平 1-138092(3)

なく、又、処理部分の機械的性質の低下が見られず、従って処理部分の割れも発生せず母材と同等の材質を保持したものとなる。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例により更に具体的な説明をするが、本発明は以下の実施例に何等限定されるものではない。

実施例 1~12 比較例 1~7

溶加材の製法

表 1 に示すような高純度の粒径約 0.05 μ m の金属クロム粉 34g に、純度 99.99%、粒径約 0.05 μ m の Co 粉末を 6g 加え十分に攪拌混合し、アーク溶解により溶解し、ボタン状の塊を得た。この塊をステンレススチール製の歯を持つスタンプミルにより粉砕し粒径約 0.05 μ m の合金粉末を得た。

この合金粉末に前述の金属クロム粉 1960g と十分に混合し混合粉末を得た。この混合粉末をステンレス製容器に真空封止し、1250℃、1850 Kg/cm² で 60 分間高温高圧処理を行ない焼結体を得た。

この焼結体をワイヤーカットで縦 2mm、横 2mm、

長さ 200mm に切出し含有量が Co:0.3% の棒状の溶加材を得た。

更に、Co の他に、純度 99.99% の Re、Ru 粉末、純度 99.9999% の Ag 粉末を用い、上記と同様にして、表-3 に示した組成の溶加材を得た。

溶接試験

上記の方法で得られた溶加材を用いて、タングステン イナート ガス (TIG) 溶接 (第一図) 試験を行なった。対象とした溶接母材は、表-2 に示した組成をのものを使用した。

溶接は、は端部に開先加工部 2 を備えた溶接母材 1 に、酸化トリチウムを 2% 含有した直径 3mm のタングステン電極 3 を配設し、この電極を母材の開先加工部に近接させ正極性の直流電源による 170A の溶接電流により母材 1 と電極 3 の間に電弧を発生させ、電極を囲むガスノズル 4 によりアルゴン等の不活性ガスを溶接する部位に吹付けて大気の影響を排除し、電弧により溶加材を溶かし開先加工部に沿って溶着させた。

上記の溶接により得られた溶接部の機械的性質は

— 7 —

引張り試験等により評価した。結果を表-3 に示した。

又、比較例として、表-2 に示した組成の金属クロムのみの、又、表-3 に示した種類、量を含有した溶加材を上記したと同様の方法で作製し、上記と同様に溶接試験及び性能試験を行なった。その結果を表-3 に併せて示した。

表-3 に示した結果から、溶接母材と同質の溶加材 (比較例 1) を用いた場合、引張り強度及び伸びは本発明のを用いた場合に比べ極めて低いことが判る。又、添加元素の含有量がいずれも 0.01% 未満の場合、添加金属添加による効果が少なく、同含有量が 8% より多い場合添加金属の影響が著しく現れ、溶接部の塑性変形能は低下することが判る。

尚、引張強度、伸びは JIS に規定された方法で測定した。

— 9 —

特開平 1-138092(4)

表-1

元 素	Fe	Ni	Pb	Cu	P	S	Si	Al	C	O	N	H
含有量(ppm)	160	4	1	2	2	9	30	5	5	110	4	3

表-2

元 素	Fe	Ni	Pb	Cu	P	S	Si	Al	C	O	N	H
含有量(ppm)	70	10	1	1	20	10	6	20	60	40	30	5

表-3

	Co (%)	Re (%)	Ag (%)	Ru (%)	Cr (%)	引張り強度 (MPa)	伸び (%)
実施例 1	0.3	0	0	0	BAL	350	16
実施例 2	1	0	0	0	-	370	18
実施例 3	0	0.5	0	0	-	300	10
実施例 4	0	2	0	0	-	330	12
実施例 5	0	0	2	0	-	300	10
実施例 6	0	0	3	0	-	310	10
実施例 7	0	0	0	3	-	370	18
実施例 8	0	0	0	6	-	360	17
実施例 9	0.1	0	0	1	-	360	18
実施例 10	0	0.3	0	1	-	350	16
実施例 11	0.3	0	2	0	-	350	14
実施例 12	0	0.3	3	0	-	330	12
比較例 1	0	0	0	0	99.98	280	6
比較例 2	0.003	0	0	0	BAL	280	6
比較例 3	0	10	0	0	-	275	6
比較例 4	0	0	0.003	0	-	280	6
比較例 5	0	0	0	10	-	260	5
比較例 6	5	0	0	5	-	275	6
比較例 7	0	5	5	0	-	270	7

BAL:Balance

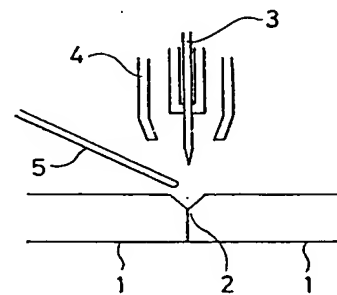
- 10 -

4. 図面の簡単な説明

第 1 図 TIC 溶接を示すの概略図である。

図中 1は溶接母材、2は開先加工部、3はタングステン電極、4はガスノズル、5は溶加材を夫々示す。

特許出願人 東ソー株式会社



第 1 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.